



⑪ Numéro de publication : **0 591 059 A1**

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

②① Numéro de dépôt : **93402396.1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup> : **A61K 7/13, C07C 323/26, C07C 323/36**

②② Date de dépôt : **01.10.93**

③① Priorité : **02.10.92 FR 9211711**

④③ Date de publication de la demande :  
**06.04.94 Bulletin 94/14**

⑧④ Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI NL PT SE**

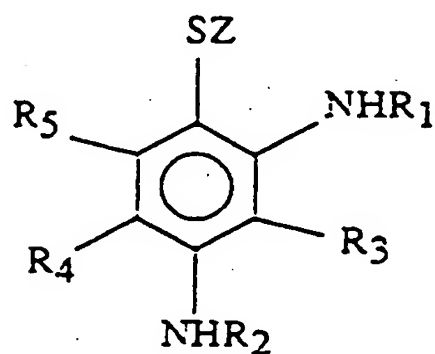
⑦① Demandeur : **L'OREAL**  
**14, Rue Royale**  
**F-75008 Paris (FR)**

⑦② Inventeur : **Junino, Alex**  
**16, rue Docteur Bergonié**  
**F-93190 Livry-Gargan (FR)**  
Inventeur : **Lagrange, Alain**  
**5, rue de Montry**  
**F-77700 Coupvray (FR)**  
Inventeur : **Genet, Alain**  
**9, rue des Coquelicots**  
**F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR)**

⑦④ Mandataire : **Casalonga, Axel**  
**BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE**  
**Morassistrasse 8**  
**D-80469 München (DE)**

⑤④ Utilisation en teinture des fibres kératiniques de métaphénylènediamines soufrées et nouvelles métaphénylènediamines soufrées.

⑤⑦ L'invention est relative à l'utilisation pour la teinture des fibres kératiniques d'au moins une métaphénylènediamine soufrée de formule générale :



(I)

dans laquelle,

Z est alkyle, aralkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, aryle, aminoalkyle, fluoroalkyle ;  
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, sont hydrogène, alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, monocarbamyalkyle, dialkylcarbamy, aminoalkyle, acylaminoalkyle, carbalcoxyalkyle, carbamyle, monoalkylcarbamy, fluoroalkyle ;

R<sub>3</sub> est hydrogène, alkyle, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> identiques ou différents, sont hydrogène, halogène, alcoxy, hydroxyalkyle, -SZ, Z ayant les significations ci-dessus ; ainsi que les sels d'acides correspondants, au moins un des R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> ou R<sub>5</sub> est différent d'hydrogène

L'invention est également relative à une composition tinctoriale, un procédé de teinture et à de nouvelles métaphénylènediamines soufrées.

EP 0 591 059 A1

La présente invention est relative à l'utilisation pour la teinture de fibres kératiniques et plus particulièrement des cheveux humains, de métaphénylènediamines soufrées, à des compositions tinctoriales contenant ces métaphénylènediamines soufrées, à un procédé de teinture mettant en oeuvre ces compositions, ainsi qu'à de nouvelles métaphénylènediamines soufrées et leur procédé de préparation.

On a déjà utilisé des dérivés soufrés d'amines aromatiques, associés à des précurseurs de colorants d'oxydation, pour la teinture de fibres kératiniques.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorants d'oxydation et des coupleurs.

Les coupleurs, encore appelés modificateurs de coloration, permettent de faire varier les nuances obtenues avec les précurseurs de colorants d'oxydation.

Dans le domaine de la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, on est à la recherche de coupleurs qui, associés à des précurseurs de colorants d'oxydation, permettent d'obtenir un large éventail de nuances, tout en conférant aux cheveux une coloration ayant une résistance satisfaisante à la lumière, au lavage, aux intempéries, à la transpiration et aux différents traitements que peuvent subir les cheveux.

La demanderesse vient de découvrir, ce qui fait l'objet de l'invention, que l'utilisation de certaines métaphénylènediamines soufrées à titre de coupleurs avec des précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho et/ou para et un agent oxydant dans des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques, permettaient d'obtenir après application sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains, un large éventail de nuances de coloration présentant une résistance à la lumière, au lavage, aux intempéries, à la transpiration et aux différents traitements que peuvent subir les cheveux, particulièrement remarquable.

La présente invention a donc pour objet l'utilisation des métaphénylènediamines soufrées définies ci-après pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains.

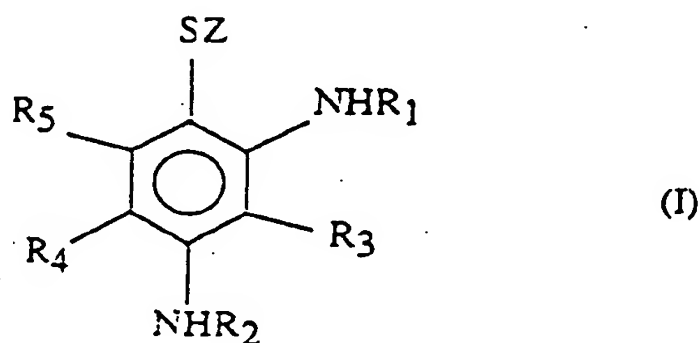
Un autre objet de l'invention est constitué par des compositions tinctoriales d'oxydation, destinées à être utilisées pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, contenant au moins un précurseur de colorant d'oxydation de type ortho et/ou para et au moins une métaphénylènediamine soufrée de formule (I) définie ci-après.

Un autre objet de l'invention porte sur le procédé de coloration des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, mettant en oeuvre une telle composition mélangée à un agent oxydant.

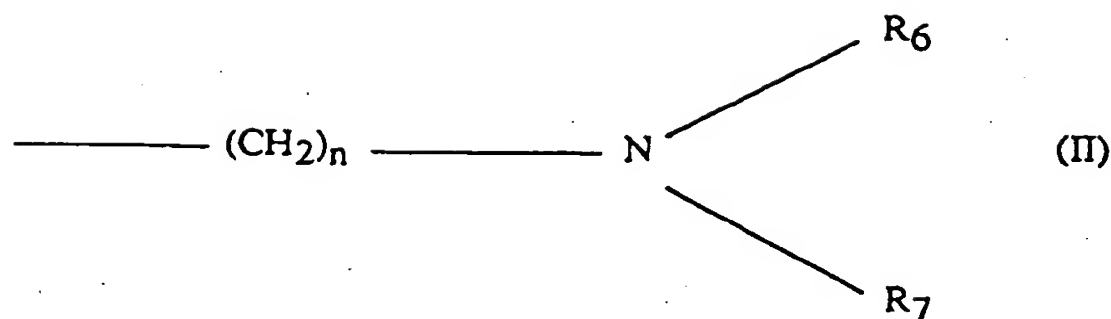
L'invention a également pour objet de nouvelles métaphénylènediamines soufrées ainsi que leur procédé de préparation.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

La présente invention a donc pour objet l'utilisation pour la teinture de fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains d'au moins, une métaphénylènediamine soufrée de formule générale :



dans laquelle : Z représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un radical aralkyle dans lequel le radical alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou polyhydroxyalkyle C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical fluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical aminoalkyle de formule :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus; R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

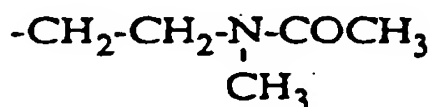
R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, monocarbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialkyl-carbamyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, acylaminoalkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), carbalcoxy (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) alkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), carbamyle ou monoalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> carbamyle, fluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un halogène, un radical -SZ où Z a les significations indiquées ci-dessus,

au moins un des radicaux R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> ou R<sub>5</sub> est différent d'un atome d'hydrogène, et leurs sels d'acides.

Parmi les significations préférées du radical Z dans les métaphénylènediamines soufrées de formule générale (I) selon l'invention, le radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> désigne les radicaux méthyle, éthyle, propyle, butyle, dodécyle, hexadécyle; le radical aralkyle désigne le radical benzyle; le radical mono ou polyhydroxyalkyle désigne -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>; le radical aryle désigne le phényle; le radical aminoalkyle désigne -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHCH<sub>3</sub>, le radical acylaminoalkyle désigne -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHCOCH<sub>3</sub>; ou



lorsque les groupements R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub> représentent un radical acyle, celui-ci désigne de préférence les radicaux formyle, acétyle et propionyle.

Lorsque le groupement R<sub>3</sub> désigne un radical alkyle, celui-ci est un radical méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle ou isobutyle.

Les sels d'acides correspondants sont choisis de préférence parmi les chlorhydrates, les sulfates ou les bromhydrates.

Parmi les métaphénylènediamines soufrées de formule générale (I), on peut citer :

le 2-méthyl-4-méthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 2-méthyl-4-méthylsulfanyl-benzène-1,3-diamine,

le 2-éthyl-4-méthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 2-éthyl-4-méthylsulfanyl-benzène-1,3-diamine,

le 4-chloro-6-propylthio-1,3-diamino benzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 4-chloro-6-propylsulfanyl-benzène-1,3-diamine,

le 4,6-bis-méthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 4,6-bis-méthylsulfanyl-benzène-1,3-diamine

le 4,6-bis-éthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC le 4,6-bis-éthylsulfanyl-benzène-1,3-diamine

le 4,6-bis-trifluorométhylthio-1,3-[N,N'-bis(2,2,2trifluoroéthyl)]-diamino benzène dénommé selon la nomenclature IUPAC

N,N'-bis-(2,2,2-trifluoro-éthyl)-4,6-bis-trifluorométhylsulfanyl benzène-1,3-diamine

le 4-méthyl-6-méthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 4-méthyl-6-méthylsulfanyl-benzène-1,3-diamine

le 4-éthylthio-6-méthyl-1,3-diamino benzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 4-éthylsulfanyl-6-mé-

thyl-benzène-1,3-diamine

le 4-carboxyéthylthio-6-carboxyméthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC acide 3-(2,4-diamino-5-carboxyméthylsulfanyl-phénylsulfanyl)-propionique

le 4,6-bis-carboxyéthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC acide 3-[2,4-diamino-5-(2-carboxyéthylsulfanyl)-phénylsulfanyl]-propionique

le 2-méthyl-4,6-bis-méthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 2-méthyl-4,6-bis-méthylsulfanyl-benzène-1,3-diamine

le 4,6-bis-éthylthio-2-méthyl-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 4,6-bis-éthylsulfanyl-2-méthyl-benzène-1,3-diamine

le 4,6-bis-propylthio-2-méthyl-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 4,6-bis-propylsulfanyl-2-méthyl-benzène-1,3-diamine

le 4-méthoxy-6-β-acétylaminoéthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC N-[2-(2,4-diamino-5-méthoxy-phénylsulfanyl)-éthyl]-acetamide

le 4-méthoxy-6-méthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 4-méthoxy-6-méthylsulfanyl-benzène-1,3-diamine

le 5-chloro-2-méthyl-4-β-acétylaminoéthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC N[2-(2,4-diamino 6-chloro 3-méthylphényl sulfanyl)éthyl] acétamide. le 4,6-bis-hydroxyéthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 2-[2,4-diamino-5-(2-hydroxy-éthylsulfanyl)-phénylsulfanyl]-éthanol

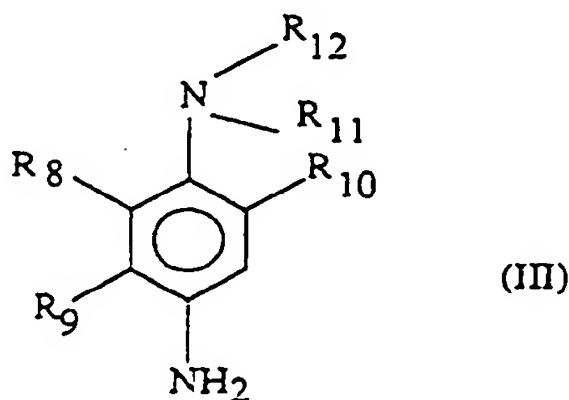
Les composés de formule (I) sont utilisables comme coupleurs en présence de précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho et/ou para connus en eux-mêmes, permettant de teindre les cheveux par coloration d'oxydation, selon un processus mettant en oeuvre une réaction de condensation oxydative des précurseurs et du coupleur.

Les précurseurs de colorants de type ortho et/ou para sont des composés qui ne sont pas des colorants en eux-mêmes, mais qui forment un colorant par un processus de condensation oxydative, soit sur eux-mêmes, soit en présence d'un coupleur ou modificateur.

Ces précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho ou para sont des composés benzéniques ou hétérocycliques qui comportent deux groupements fonctionnels amino ou hydroxy et amino, en position ortho ou para l'un par rapport à l'autre.

Les précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho ou para peuvent être choisis parmi les paraphénylènediamines, les paraaminophénols, les précurseurs hétérocycliques para dérivés de la pyridine, de la pyrimidine ou du pyrazole, tels que la 2,5-diaminopyridine, la 2-hydroxy 5-aminopyridine, la 2,4,5,6-tétraaminopyrimidine, le 4,5-diamino 1-méthylpyrazole, la 2-diméthylamino 4,5,6-triaminopyrimidine, les orthoaminophénols et les bases dites "doubles".

A titre de paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer les composés répondant à la formule (III) :



dans laquelle :

R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle, un radical alcoxy, un radical carboxy, sulfo ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle, alcoxyalkyle, carbamylalkyle, mésylaminoalkyle, acétylaminoalkyle, uréidoalkyle, carbalcoxyaminoalkyle, sulfoalkyle, pipéridinoalkyle, morpholinoalkyle, ou phényle éventuellement substitué en para par un groupement amino.; ou bien R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, un hétérocycle pipéridino ou morpholino, sous réserve que R<sub>8</sub> ou R<sub>10</sub> représente un atome d'hydrogène lorsque R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> ne représentent pas un atome d'hydrogène, ainsi que les sels de ces composés. Ces radicaux alkyle ou alcoxy

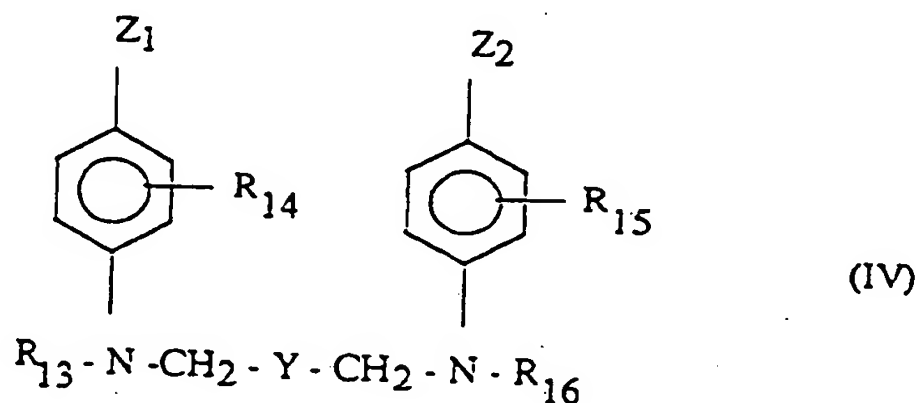
ont de préférence 1 à 4 atomes de carbone et désignent notamment les radicaux méthyle, éthyle, propyle, méthoxy et éthoxy.

Parmi les composés de formule (III) on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la p-toluylènediamine, la méthoxyparaphénylènediamine, la chloroparaphénylènediamine, la 2,3-diméthylparaphénylènediamine, la 2,6-diméthylparaphénylènediamine, la 2,6-diéthylparaphénylènediamine, la 2,5-diméthylparaphénylènediamine, la 2-méthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine, la 2,6-diméthyl 5-méthoxyparaphénylènediamine, la N,N-diméthylparaphénylènediamine, la N,N-diéthylparaphénylènediamine, la N,N-dipropylparaphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-diéthylaniline, la N,N-di-(β-hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la 3-méthyl 4-amino N,N-di-(β-hydroxyéthyl)aniline, la 3-chloro 4-amino N,N-di-(β-hydroxyéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, carbamylméthyl)-aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, carbamylméthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β-pipéridinoéthyl) aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β-pipéridinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β-morpholinoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl,β-morpholinoéthyl)aniline, la 4-amino N,N-(éthyl,β-acétylaminoéthyl) aniline, la 4-amino N-(β-méthoxyéthyl) aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β-acétylaminoéthyl) aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β-mésylaminoéthyl) aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β-mésylaminoéthyl) aniline, la 4-amino N,N-(éthyl, β-sulfoéthyl)aniline, la 3-méthyl 4-amino N,N-(éthyl, β-sulfoéthyl) aniline, la N-[(4'-amino)phényl]-morpholine, la N-[(4'-amino)phényl]pipéridine, la 2-hydroxyéthylparaphénylènediamine, la fluoroparaphénylènediamine, la carboxyparaphénylènediamine, la sulfoparaphénylènediamine, la 2-isopropylparaphénylènediamine, la 2-n-propylparaphénylènediamine, l'hydroxy-2-n-propylparaphénylènediamine, la 2-hydroxyméthylparaphénylènediamine, la N,Ndiméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl,β-hydroxyéthyl)paraphénylènediamine, la N-(dihydroxypropyl)paraphénylènediamine, la N-4'-aminophénylparaphénylènediamine, la N-phénylparaphénylènediamine.

Ces paraphénylènediamines peuvent être utilisées soit sous forme de base libre, soit sous forme de sels, tels que chlorhydrate, bromhydrate ou sulfate.

Parmi les p-aminophénols, on peut citer le p-aminophénol, le 2-méthyl 4-aminophénol, le 3-méthyl 4-aminophénol, le 2-chloro 4-aminophénol, le 3-chloro 4-aminophénol, le 2,6-diméthyl 4-aminophénol, le 3,5-diméthyl 4-aminophénol, le 2,3-diméthyl 4-aminophénol, le 2,5-diméthyl 4-aminophénol, le 2-hydroxyméthyl 4-aminophénol, le 2-(β-hydroxyéthyl)4-aminophénol, le 2-méthoxy 4-aminophénol, le 3-méthoxy 4-aminophénol, le 3-(β-hydroxyéthoxy)4-aminophénol, le 2-méthoxyméthyl 4-aminophénol, le 2-aminométhyl 4-aminophénol, le 2-β-hydroxyéthylaminométhyl 4-aminophénol, le 2-éthoxyméthyl 4-aminophénol, le 2-(β-hydroxyéthoxy)méthyl 4-aminophénol.

Les bases dites "doubles" sont des bis-phénylalkylènediamines, répondant à la formule :

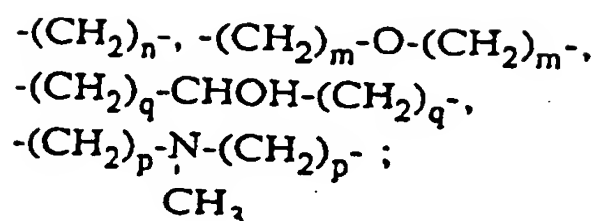


dans laquelle :

$Z_1$  et  $Z_2$ , identiques ou différents, représentent des groupements hydroxyle ou  $\text{NHR}_{17}$ , où  $\text{R}_{17}$  désigne un atome d'hydrogène ou un radical alkyle inférieur ;

$\text{R}_{14}$  et  $\text{R}_{15}$ , identiques ou différents, représentent soit des atomes d'hydrogène, soit des atomes d'halogène, soit encore des radicaux alkyle ;

$\text{R}_{13}$  et  $\text{R}_{16}$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle ou aminoalkyle, dont le reste amino peut être substitué;  $\text{Y}$  représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



5

10 dans lesquels n est un nombre entier compris entre 0 et 8 et m, q et p sont des nombres entiers compris entre 0 et 4, cette base pouvant se présenter également sous forme de ses sels d'addition avec des acides.

Les radicaux alkyle ou alcoxy ci-dessus indiqués désignent de préférence un groupement ayant 1 à 4 atomes de carbone et notamment méthyle, éthyle, propyle, méthoxy et éthoxy.

15 Parmi les composés de formule (IV) on peut citer le N,N'-bis-(β-hydroéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl)N,N'-bis-(4'-aminophényl)éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β-hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl)tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino 3'-méthylphényl)éthylènediamine.

20 Parmi les orthoaminophénols, on peut citer plus particulièrement le 1-amino-2-hydroxybenzène, le 6-méthyl 1-hydroxy 2-aminobenzène, le 4-méthyl 1-amino 2-hydroxybenzène, le 4-acétylamino 1-amino 2-hydroxybenzène.

Les composés de formule (I) sont appliqués sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains au moyen de compositions tinctoriales qui constituent un autre objet de l'invention.

25 Les compositions conformes à l'invention contiennent dans un milieu approprié pour la teinture au moins une métaphénylènediamine soufrée définie ci-dessus. Les compositions préférées contiennent au moins une métaphénylènediamine soufrée définie ci-dessus, en association avec au moins un précurseur de colorant d'oxydation tel que défini ci-dessus.

30 Les compositions tinctoriales conformes à l'invention peuvent également contenir en plus du coupleur répondant à la formule (I) définie ci-dessus, d'autres coupleurs connus en eux-mêmes, tels que les métadiphénols, les métaaminophénols, les métaphénylènediamines différentes de celles de formule (I) ci-dessus, les métaacylaminophénols, les métauréidophénols, les metacarbalcoxyaminophénols, l'α-naphtol, les dérivés indoliques, les coupleurs possédant un groupement méthylène actif, tel que les composés β-cétoniques, les pyrazolones.

35 Parmi ces coupleurs on peut plus particulièrement citer, le 2, 4-dihydroxyphénoxyéthanol, le 2,4-dihydroxyanisole, le métaaminophénol, le monométhyléther de résorcine, la résorcine, la 2-méthyl-résorcine, le 2-méthyl 5-aminophénol, le 2-méthyl 5-N-(β-hydroxyéthyl) aminophénol, le 2-méthyl 5-N-(β-mésylaminoéthyl)aminophénol, le 2,6-diméthyl 3-aminophénol, la 6-hydroxybenzomorpholine, le 2,4-diaminoanisole, le 2,4-diaminophénoxyéthanol, la 6-aminobenzomorpholine, le [2-N-(β-hydroxyéthyl) amino 4-amino]-phénoxyéthanol, le 2-amino 4-N-(β-hydroxyéthyl) amino anisole, le (2,4-diamino)phényl-β,γ-dihydroxypropyléther, la 2,4-diaminophénoxyéthylamine, le 1,3-diméthoxy 2,4-diaminobenzène, le 1,3,5-triméthoxy 2,4-diaminobenzène, 40 le 1-amino 3,4-méthylènedioxybenzène, le 1-hydroxy 3,4-méthylènedioxybenzène, le 2-chloro 6-méthyl 3-aminophénol, le 2-méthyl 3-aminophénol, le 2-chloro résorcinol, la 6-méthoxy 3-hydroxyéthylaminoaniline, le 1-éthoxy 2-bis(β-hydroxyéthyl)amino 4-aminobenzène, le 3-diéthylaminophénol, le 1,3-dihydroxy 2-méthylbenzène, le 1-hydroxy 2,4-dichloro 3-aminobenzène, le 4,6-di(hydroxyéthoxy) 1,3-diaminobenzène, le 4-méthyl 6-éthoxy 1,3-diaminobenzène, le 4-chloro 6-méthyl 3-aminophénol, le 6-chloro 3-trifluoroéthylaminophénol, et leurs sels.

45 On peut rajouter à ces compositions, comme cela est bien connu dans l'état de la technique, notamment en vue de nuancer ou d'enrichir en reflet les colorations apportées par les précurseurs de colorants d'oxydation, des colorants directs tels que des colorants azoïques, anthraquinoniques ou les dérivés nitrés de la série benzénique.

50 L'ensemble des précurseurs de colorants par oxydation de type para et/ou ortho, ainsi que les coupleurs utilisés dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, représente de préférence de 0,3 à 7 % en poids par rapport au poids de la dite composition. La concentration en composés métaphénylènediamines soufrées de formule (I) peut varier entre 0,05 et 3,5 % en poids du poids total de la composition.

55 Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contiennent également dans leur forme de réalisation préférée, des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, bien connus dans l'état de la technique.

Ces agents tensio-actifs sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des proportions comprises entre 0,5 et 55 % en poids, et de préférence entre 2 et 50 % en poids par rapport au poids total de



la composition.

Ces compositions peuvent également contenir des solvants organiques pour solubiliser les composants qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. Parmi ces solvants, on peut citer à titre d'exemple, les alcanols inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol; le glycérol; les glycols ou éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le monoéthyléter et le monométhyléter du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 1 et 40 % en poids, et en particulier entre 5 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents épaississants que l'on peut ajouter dans les compositions conformes à l'invention peuvent être choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, les polymères d'acide acrylique éventuellement réticulés, les dérivés de cellulose, les hétérobiopolysaccharides tels que la gomme de xanthane, on peut également utiliser des agents épaississants minéraux tels que la bentonite.

Ces agents épaississants sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5 %, et en particulier entre 0,2 et 3 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents antioxydants qui peuvent être présents dans les compositions sont choisis en particulier parmi le sulfite de sodium, l'acide thioglycolique, le bisulfite de sodium, l'acide déhydroascorbique, l'hydroquinone et l'acide homogentisique. Ces agents antioxydants sont présents dans la composition dans des proportions comprises entre 0,05 et 1,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Le pH de ces compositions est compris entre 3 et 10,5. Il est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'agents alcalinisants bien connus de l'état de la technique, tels que l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines tels que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés ou les hydroxydes de sodium et de potassium, ou d'agents acidifiants classiques, tels que les acides minéraux ou organiques, tels que les acides chlorhydrique, tartrique, citrique, et phosphorique.

Ces compositions peuvent également contenir d'autres adjuvants cosmétiquement acceptables, tels que par exemple des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, etc.

Les compositions conformes à l'invention peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquide, de crème, de gel ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques et notamment des cheveux humains. Ces compositions peuvent être conditionnées en flacons aérosols en présence d'un agent propulseur et former des mousses.

Les composés de formule (I) sont utilisés conformément à l'invention selon un procédé comprenant l'application sur les fibres kératiniques du composé de formule (I) et de précurseurs de colorants d'oxydation ortho et/ou para en présence d'un agent oxydant.

Les compositions tinctoriales conformes à l'invention contenant un précurseur de colorant par oxydation du type para et/ou ortho et un coupleur de formule (I), sont utilisées suivant un procédé mettant en oeuvre la révélation par un agent oxydant.

Conformément à ce procédé on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une solution oxydante en une quantité suffisante pour pouvoir développer une coloration, puis on applique le mélange obtenu sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains.

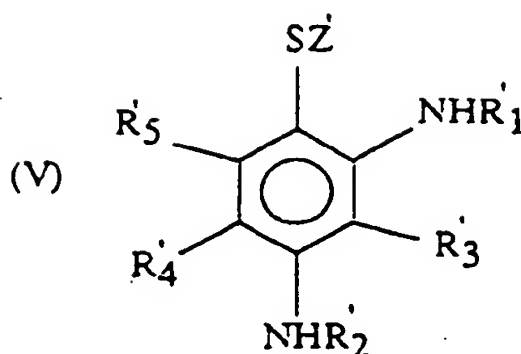
Le pH de la composition appliquée sur les cheveux varie de préférence entre 2 et 13. Il est ajusté à la valeur désirée à l'aide d'agents alcalinisants bien connus de l'état de la technique, tels que l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines comme la mono-, la di- et la triéthanolamine, ainsi que leurs dérivés ou les hydroxydes de sodium ou de potassium ou d'agents acidifiants classiques, tels que les acides minéraux ou organiques, tels que les acides chlorhydrique, tartrique, citrique, phosphorique et sulfonique. La solution oxydante contient à titre d'agent oxydant, l'eau oxygénée, le peroxyde d'urée, des persels, tels que le persulfate d'ammonium des peracides organiques et leurs sels ou des bromates de métaux alcalins. On utilise de préférence une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.

Le mélange obtenu est appliqué sur les cheveux et on laisse poser pendant 10 à 40 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, après quoi on les rince, les lave au shampooing, on les rince à nouveau et on les sèche.

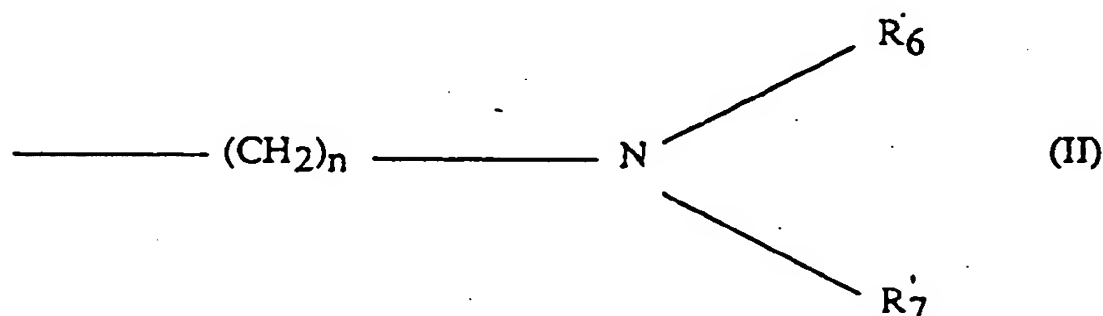
Le coupleur de formule (I) définie ci-dessus, peut également être mis en oeuvre dans un procédé à plusieurs étapes, consistant dans l'une des étapes, à appliquer le précurseur de colorant d'oxydation du type ortho et/ou para ou leur mélange et, dans une autre étape, à appliquer une composition tinctoriale contenant le coupleur de formule (I).

L'agent oxydant peut être introduit, juste avant l'application, dans la composition appliquée dans le deuxième temps ou bien être appliqué sur les fibres kératiniques elles-mêmes, dans un troisième temps, les conditions de pose, de pH, de lavage et de séchage étant identiques à celles indiquées ci-dessus.

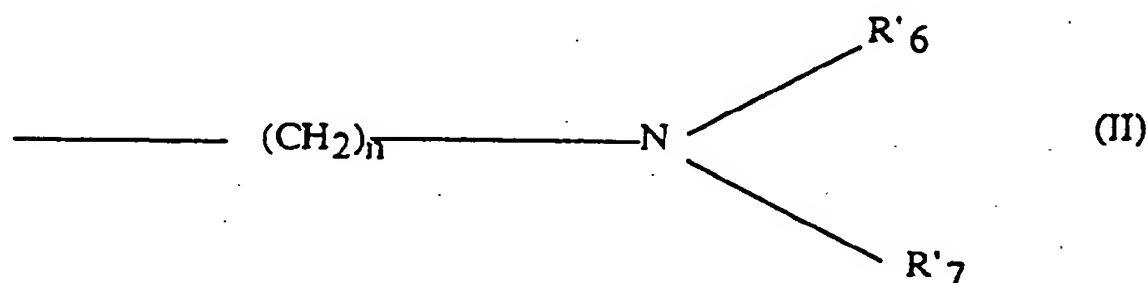
Un autre objet de l'invention est constitué par de nouvelles métaphénylènediamines soufrées qui répondent à la formule :



dans laquelle : Z' représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un radical aralkyle dans lequel le radical alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou polyhydroxyalkyle C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical fluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical aminoalkyle de formule :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus; R'<sub>6</sub> et R'<sub>7</sub>, identiques aux différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; R'<sub>1</sub> et R'<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, monocarbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialkyl-carbamyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, acylaminoalkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), carbalcoxy (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) alkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), carbamyle ou monoalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> carbamyle, fluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R'<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R'<sub>4</sub> et R'<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un halogène, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical -SR avec R représentant un radical hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, aralkyle dans lequel le radical alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical aminoalkyle de formule :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus; R'<sub>6</sub> et R'<sub>7</sub> identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou acyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, sous réserve que R'<sub>4</sub> et R'<sub>5</sub> ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène; et lorsque un des R'<sub>4</sub> ou R'<sub>5</sub> désigne un atome de chlore, R'<sub>3</sub> représente un radical alkyle. Parmi les composés répondant à la formule (V) définie ci-dessus on peut citer de préférence :  
le 4-méthoxy-6-β-acétylaminoéthylthio -1,3 daminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC N-[2-(2,4-diamino-5-méthoxy-phénylsulfanyl-éthyl)]-acétamide  
le 4-méthoxy-6-méthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 4-méthoxy-6-méthylsulfanyl-benzène-1,3-diamine  
le 5-chloro-2-méthyl-4-β-acétylamonoéthylthio-1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC N[2-[2,4-diamino 6-chloro 3-méthylphénylsulfanyl]éthyl] acétamide.  
Le 4,6-bis-hydroxyéthyl thio-1,3-diarninobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 2-[2,4-diami-



no-5-(2-hydroxy-éthylsulfanyl)-phénylsulfanyl]-éthanol

Les métaphénylènediamines soufrées de formule (V) ou leurs sels peuvent être préparées selon un procédé en plusieurs étapes.

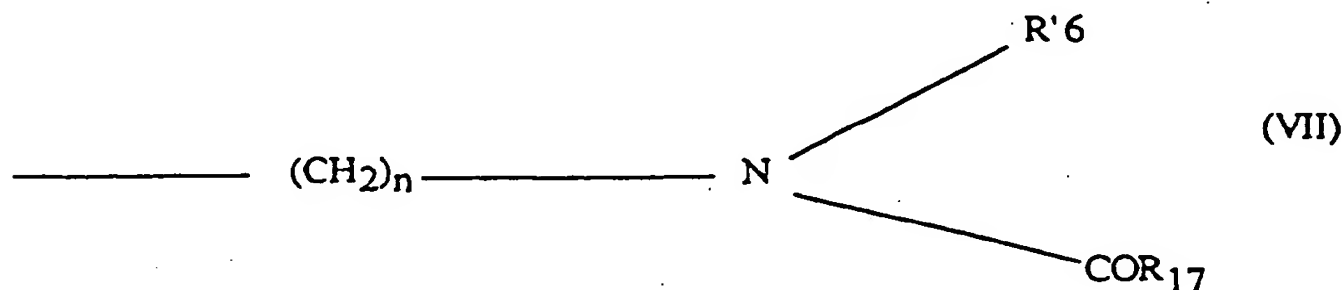
Selon un premier procédé et dans une première étape, on fait réagir en présence d'une base telle que la potasse ou le carbonate de potassium, le 1,3-dichloro 4,6-dinitrobenzène sur un thiol de formule (VI) :



dans laquelle  $\text{Z}_1$  représente un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , aralkyle dans lequel le radical alkyle est en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , monohydroxyalkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , polyhydroxyalkyle en  $\text{C}_2\text{-C}_6$ , un radical aryle ou un groupement de formule (VII)

10

15

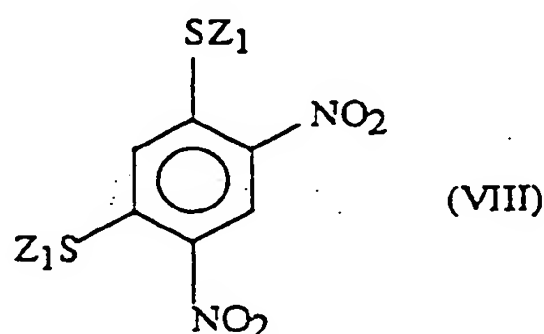


dans laquelle  $\text{R}'_6$  et  $n$  ont les significations indiquées précédemment dans la formule (V); et  $\text{R}_{17}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $\text{C}_1\text{-C}_3$  ;

dans une deuxième étape, on réduit les substituants nitro du composé de formule (VIII) :

25

30

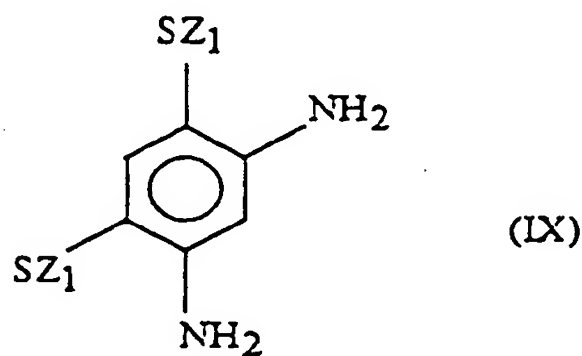


35

obtenu précédemment pour préparer un composé répondant à la formule (IX) :

40

45



dans laquelle  $\text{Z}_1$  a la signification indiquée ci-dessus ;

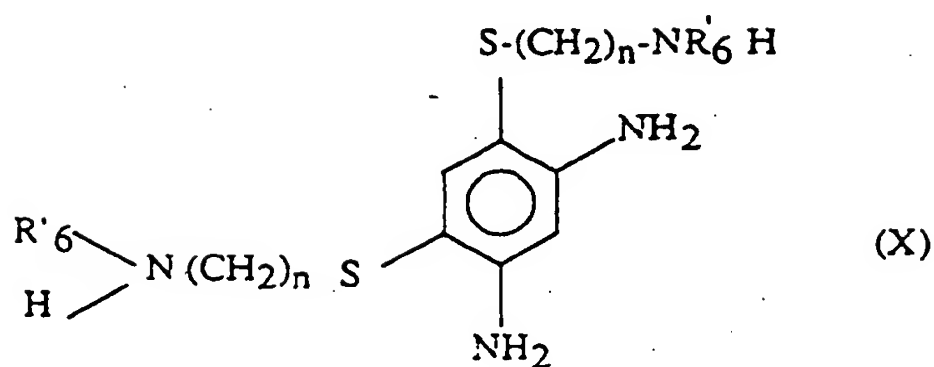
éventuellement, dans une troisième étape, et suivant le composé métaphénylènediamine soufrée de formule (I) que l'on souhaite obtenir, on effectue

50

a) soit une mono-substitution des amines aromatiques pour obtenir un composé de formule (V) dans laquelle  $\text{R}'_1$  et/ou  $\text{R}'_2$  sont différents de H;

b) soit une hydrolyse acide du composé (IX) dans lequel  $\text{Z}'$  représente un groupement de formule (VII) pour obtenir le composé de formule (X).

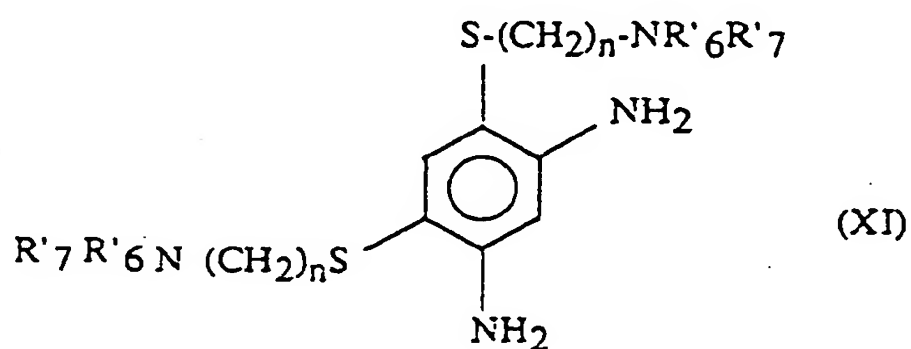
55



dans laquelle  $R'_6$  et  $n$  ont les significations indiquées ci-dessus,  $R'_6$  ne désignant toutefois pas de radical acyle en  $C_1-C_6$ ,

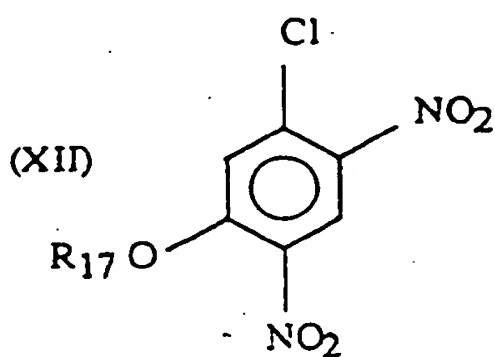
les amines nucléaires pouvant être ensuite monosubstituées.

15 c) soit on effectue au préalable une substitution de l'amine extranucléaire du composé de formule (IX) pour obtenir le composé de formule (XI)



30 dans laquelle  $R'_6$  et  $R'_7$  et  $n$  ont les significations indiquées ci-dessus, les amines nucléaires pouvant être ensuite monosubstituées.

Selon un second procédé, et dans une première étape on fait réagir un composé substitué de formule (XII)

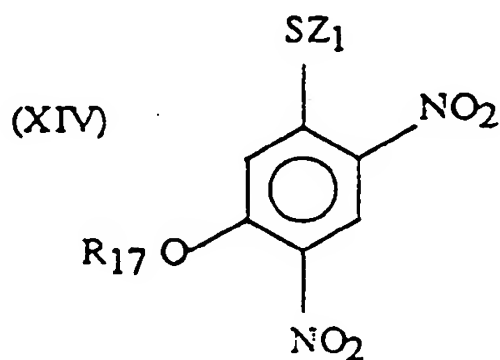


45 dans laquelle  $R_{17}$  représente un groupement alkyle en  $C_1-C_4$  sur un thiol de formule :

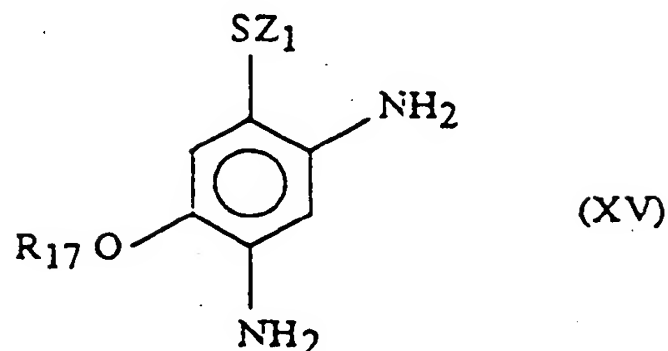


dans laquelle,  $M$  est un métal alcalin et  $Z_1$  a les significations indiquées ci-dessus.

Dans une deuxième étape, on réduit le substituant nitro du composé de formule (XIV)

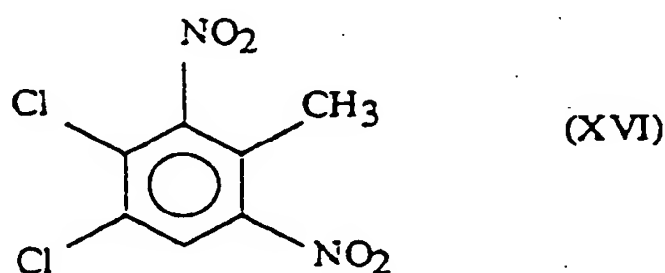


obtenu précédemment pour préparer le composé de formule (XV)



15 dans laquelle  $R_{17}$  et  $Z_1$  ont les significations indiquées ci-dessus ; éventuellement, dans une troisième étape, et suivant la métaphénylènediamine soufrée de formule (V) que l'on souhaite obtenir, on effectue une mono-substitution de l'amine aromatique pour obtenir un composé de formule (V) dans laquelle  $R'_1$  ou  $R'_2$  est différent de H.

20 Selon un troisième procédé et dans une première étape on fait réagir un 2,4-dinitrobenzène polysubstitué de formule (XVI)

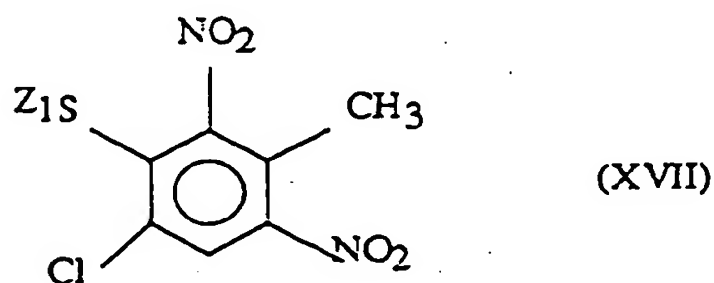


30 sur un thiol de formule :

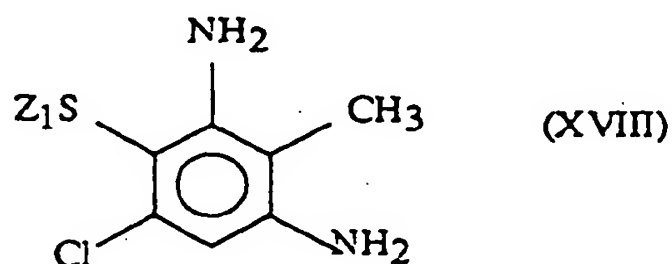


dans laquelle, M est un métal alcalin et  $Z_1$  a les significations indiquées ci-dessus.

Dans une deuxième étape, on réduit les substituants nitro du composé de formule (XVII) :



45 obtenu précédemment pour préparer un composé répondant à la formule (XVIII).



55 dans laquelle  $Z_1$  a les significations indiquées ci-dessus.

La réduction des groupes nitro s'effectue de préférence en utilisant du fer en milieu acétique ou alors par le cyclohexène en présence d'un catalyseur palladium-charbon ou encore par le zinc en poudre en présence d'éthanol et de chlorure d'ammonium ou par tout autre procédé de réduction classique.

La substitution des amines aromatiques ou de l'amine extra-nucléaire peut être effectuée en faisant réagir, par exemple, le bromure d'éthyle, la bromhydrine du glycol, l'éthyl-chloroformiate, la  $\beta$ -chloracétamide, ou l'anhydride acétique.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

#### Exemple de préparation 1 :

**Préparation du dichlorhydrate, monohydrate de 4-méthoxy 6-méthylthio 1,3- diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC dichlorhydrate de 4-méthoxy 6-méthylsulfanyl-benzène 1,3-diamine, monohydrate.**

#### 1ère étape : Synthèse du (5-méthoxy 2,4-dinitrophényl)-méthyl-sulfane.

A une suspension de thiométhylate de sodium (0,15 mole) dans 120 ml de diméthoxyéthane à température ambiante, on ajoute goutte à goutte en une heure une solution de 23,2 g (0,1 mole) de 1-chloro 5-méthoxy-2,4-dinitro-benzène dans 60 ml de diméthoxyéthane.

La réaction est exothermique : on maintient la température entre 23 et 25°.

A la fin de la coulée, on agite la suspension pendant une demie heure et puis on verse dans 60 ml d'eau glacée. Le précipité cristallisé est essoré, réempâté dans l'eau, lavé à l'isopropanol et recristallisé du diméthoxyéthane bouillant.

On obtient des cristaux jaunes (16,9 g) fondant à 161°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_8H_8N_2O_5S$  est :

	C %	H %	N %	O %	S %
Calculé	39,34	3,30	11,47	32,76	13,13
Trouvé	39,54	3,28	11,44	32,71	13,20

#### 2ème étape : réduction.

On chauffe au reflux de l'alcool un mélange de 2,2 g de chlorure d'ammonium, 16,5 ml d'eau, 140 ml d'alcool à 96° et 41 g de zinc en poudre fine. On ajoute par portions le (5-méthoxy 2,4-dinitrophényl)méthyl-sulfane obtenu à l'étape 1 (11,0 g-0,045 mole) de façon à maintenir le reflux sans chauffage. La réaction est exothermique.

A la fin de l'addition le chauffage au reflux est prolongé pendant une demi-heure. Le milieu réactionnel est filtré bouillant sur 17 ml d'alcool absolu chlorhydrique environ 6 N.

Par refroidissement du filtrat, le dichlorhydrate de 4-méthoxy 6-méthylsulfanyl-benzène-1,3-diamine, monohydrate cristallise.

Après essorage et séchage sous vide sur potasse on obtient 7,0 g de cristaux blancs fondant avec décomposition à 198-203°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_8H_{10}Cl_2N_2O_2S$  est :

	C %	H %	N %	O %	S %	cl %
Calculé	34,92	5,86	10,18	11,63	11,65	25,77
Trouvé	35,23	5,87	10,23	11,30	11,81	25,63

Exemple de préparation 2 :

**Préparation du dichlorhydrate, monohydrate de 4-méthoxy 6-β-acétylaminoéthylthio 1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC dichlorhydrate de N-[2-(2,4-diamino-5-méthoxy-phénylsulfanyl)-éthyl]-acétamide monohydrate.**

1ère étape : Synthèse du N-[2-(5-méthoxy 2,4-dinitro-phénylsulfanyl)-éthyl]-acétamide.

On dissout 10 g de potasse en poudre dans une solution de 19,0 g (0,15 mole) de N-(2-mercapto-éthyl)-acétamide dans 100 ml de diméthoxyéthane chauffée à 40°C.

Après refroidissement à 15°C on coule goutte-à-goutte, en trente minutes, une solution de 23,2 g (0,1 mole) de 1-chloro-5-méthoxy-2,4-dinitro-benzène dans 60 ml de diméthoxyéthane, en maintenant la température entre 15 et 20°C.

La suspension est agitée pendant 1 heure puis est versée dans 500 ml d'eau glacée.

Le précipité cristallisé est essoré, réempaté dans l'eau puis dans l'alcool isopropylique et recristallisé de l'alcool à 96° bouillant.

On obtient 23,2 g de cristaux jaunes fondant à 185°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{11}H_{13}N_3O_6 S$  est :

	C %	H %	N %	O %	S %
Calculé	41,90	4,16	13,33	30,45	10,17
Trouvé	41,94	4,15	13,38	30,54	10,09

2ème étape : Réduction

La réduction est effectuée selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1 étape 2.

On obtient des cristaux blancs de dichlorhydrate de N-[2-(2,4-diamino 5-méthoxy-phénylsulfanyl)-éthyl]-acétamide monohydrate fondant avec décomposition à 183-187°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{11}H_{21}N_3O_3 S \text{ cl}$  est :

	C %	H %	N %	O %	S %	cl %
Calculé	38,16	6,11	12,13	13,86	9,26	20,48
Trouvé	37,83	6,48	11,93	14,12	9,25	20,37

Exemple de préparation 3 :

**Préparation du 4,6-bis-hydroxyéthylthio 1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC 2-[2,4-diamino 5(2-hydroxyéthylsulfanyl)-phénylsulfanyl]-éthanol.**

1ère étape : Synthèse du 2-[5-(2-hydroxy-éthylsulfanyl)2,4-dinitro-phénylsulfanyl]-éthanol.

On chauffe à 60°C un mélange de 34,5 g de carbonate de potassium, de 8 g de 2-mercaptoéthanol et de 100 ml de dioxane.

On ajoute 11,9 g (0,05) de 1,5 dichloro-2,4-dinitro-benzène et prolonge le chauffage 1 h à 60° puis 1 h à 100°C.

Le milieu réactionnel est versé dans 500 ml d'eau glacée. Le précipité cristallisé est essoré, réempaté dans l'eau et séché sous vide sur anhydride phosphorique.

Après recristallisation, on obtient 9,0 g de cristaux jaune orangé fondant à 149° C.

2ème étape : Réduction

La réduction est effectuée selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape 2.

On obtient des cristaux blancs (81 %) de 2-[2,4-diamino-5-(2-hydroxy-éthylsulfanyl)-phénylsulfanyl]-éthanol.

not fondant à 144°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{10}H_{16}N_2O_2S_2$  est :

	C %	H %	N %	O %	S %
Calculé	46,13	6,19	10,76	12,29	24,63
Trouvé	46,21	6,07	10,67	12,42	24,57

#### Exemple de préparation 4 :

Préparation du 5-chloro 2-méthyl 4-β-acétaminoéthylthio 1,3-diaminobenzène dénommé selon la nomenclature IUPAC N-[2-(2,4-diamino 6-chloro 3-méthyl-phénylsulfanyl)-éthyl]-acétamide.

1ère étape: Synthèse du N-[2-(6-chloro 3-méthyl 2,4-dinitrophénylsulfanyl)-éthyl]-acétamide.

Cette synthèse est effectuée selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 2, étape 1. En partant de 30,1 g (0,12 mole) de 1,2-dichloro-4-méthyl 3,5-dinitro-benzène, on obtient 15,5 g de cristaux jaune pâle fondant à 152°C (recristallisés de l'acétate d'éthyle) et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{11}H_{12}Cl N_3OS$  est :

	C %	H %	N %	O %	S %	Cl %
Calculé	39,59	3,62	12,59	23,97	9,61	10,62
Trouvé	39,67	3,62	12,63	23,84	9,69	10,56

#### 2ème étape : Réduction

La réduction est effectuée selon le mode opératoire décrit pour l'exemple 1, étape 2.

On obtient des cristaux blancs (recristallisés de l'éthanol 96°) de N-[2-(2,4-diamino 6-chloro 3-méthyl-phénylsulfanyl)-éthyl]acétamide fondant à 111°C et dont l'analyse élémentaire calculée pour  $C_{11}H_{16} Cl N_3 OS$  est :

	C %	H %	N %	O %	S %	Cl %
Calculé	48,26	5,89	15,35	5,84	11,71	12,95
Trouvé	48,31	5,92	15,27	5,92	11,69	12,87

#### Exemples de compositions

##### EXEMPLE 1

- Dichlorhydrate, monohydrate de 4-méthoxy 6-β-acétylaminoéthylthio 1,3-diaminobenzène 1,038 g
- Dichlorhydrate de 2,6-diméthyl paraphénylènediamine 0,627 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 2 moles de glycérol 4 g
- Alcool oléique polyglycérolé à 4 moles de glycérol 5,7 g
- Acide oléique 3 g
- Amine oléique oxyéthylénée à 2 moles d'oxyde d'éthylène commercialisé sous la dénomination ETHO-MEEN O12 par la Société AKZO 7 g
- Sel de sodium du laurylamino succinamate de diéthylaminopropyle 3 g MA
- Alcool oléique 5 g
- Diéthanolamide d'acide oléique 12 g
- Propylène glycol 3,5 g
- Alcool éthylique 7 g
- Dipropylène glycol 0,5 g
- Monométhyléther de propylène glycol 9 g

- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % 0,45 g MA
- Acétate d'ammonium 0,8 g
- Antioxydant, séquestrant q.s
- Parfum, conservateur q.s
- 5 - Monoéthanolamine q.s. pH : 9,8
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

10 Au moment de l'emploi, on mélange la composition ci-dessus, poids pour poids, avec de l'eau oxygénée à 20 volumes dont le pH est ajusté entre 1 et 1,5 par addition d'acide orthophosphorique. Le pH du mélange est égal à 6,5. Celui-ci est appliqué sur des cheveux gris à 90 % de blancs pendant 30 minutes à température ambiante. Les cheveux sont ensuite rincés, lavés au shampoing, rincés une nouvelle fois puis séchés. Ils sont colorés en bleu.

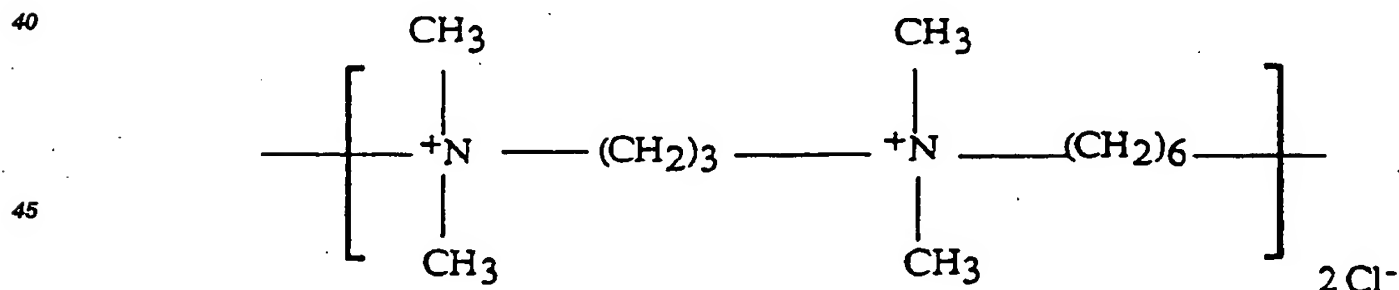
### EXEMPLE 2

- 15 Il est similaire à l'exemple 1 à la seule différence que l'on remplace les 1,038 g de dichlorhydrate, monohydrate de 4-méthoxy-6-β-acétylaminoéthylthio 1,3-diaminobenzène par 0,821 g de 5-chloro 2-méthyl 4-β-acétylaminoéthylthio 1,3-diaminobenzène.
- Les conditions de teinture sont identiques à celles décrites à l'exemple 1. Les cheveux gris à 90 % de blancs sont colorés en doré mât.

### EXEMPLE 3

On prépare la composition tintoriale suivante :

- Dichlorhydrate, monohydrate de 4-méthoxy 6-méthylthio 1,3-diaminobenzène 0,55 g
- 25 - Paraphénylènediamine 0,216 g
- Octyldodécanol vendu sous la dénomination EUTANOL D 8 g
- par la Société HENKEL
- Alcool oléique 20 g
- 30 - Lauryléthersulfate de monoéthanolamine vendu sous la dénomination SIPON LM 35 par la Société HENKEL 3 g
- Alcool éthylique 10 g
- Alcool benzylique 10 g
- Alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination SIMUL-
- 35 SOL GS par la société SEPPIC 2,4 g
- Acide éthylène diamine tétracétique 0,2 g
- Solution de polymère cationique comportant les motifs suivants :



- à 60 % de M.A. 3,7 g
- 50 - Monoéthanolamine 7,5 g
- Diéthanolamide d'acide linoléique vendu sous la dénomination COMPERLAN F par la Société HENKEL 8 g
- Ammoniaque à 20 % de NH<sub>3</sub> 10,2 g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35 % 1,3 g
- 55 - Hydroquinone 0,15 g
- 1-phényl 3-méthyl 5-pyrazolone 0,2 g
- Eau déminéralisée qs.p. 100 g

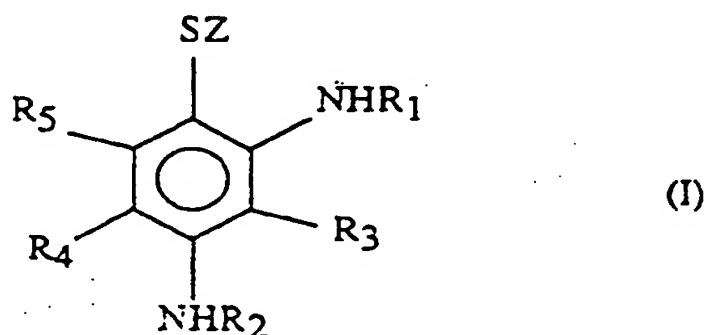
Cette composition est mélangée au moment de l'emploi, poids pour poids, avec de l'eau oxygénée à 20 volumes



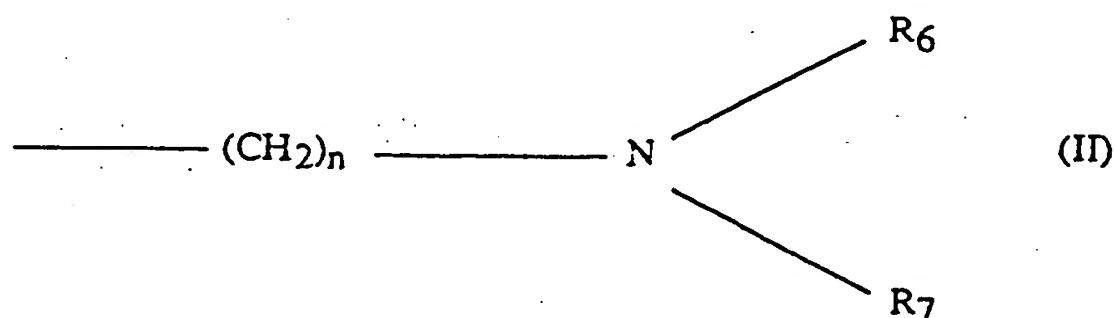
dont le pH est égal à 3. Le pH du mélange est égal à 9,5. Celui-ci est appliqué sur des cheveux gris permanentés pendant 30 minutes à température ambiante. Les cheveux sont ensuite rincés, lavés au shampooing et séchés. Ils sont colorés en gris bleuté mât.

## Revendications

1. Utilisation pour la teinture des fibres kératiniques, et en particulier les cheveux humains, d'au moins une métaphénylènediamine soufrée de formule générale :

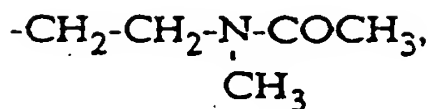


dans laquelle : Z représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un radical aralkyle dans lequel le radical alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, un radical aryle, un radical fluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical aminoalkyle de formule :



dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, monocarbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialkylcarbamyle (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, acylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carbalcoxy en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), carbamyle ou monoalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> carbamyle, fluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un halogène, un radical -SZ où Z a les significations indiquées ci-dessus, au moins un des radicaux R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> ou R<sub>5</sub> est différent d'un atome d'hydrogène et leurs sels d'acides correspondants.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la métaphénylènediamine soufrée de formule (I) est mise en oeuvre en présence de précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho et/ou para.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que dans le composé de formule (I), Z désigne un radical méthyle, éthyle, propyle, butyle, dodécyle, hexadécyle, le radical benzyle, le radical phenyle, un radical mono ou polyhydroxyalkyle choisi parmi :  
 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH, -CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>3</sub>, un radical aminoalkyle choisi parmi :  
 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHCH<sub>3</sub>,  
 un radical acylaminoalkyle choisi parmi :  
 -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-COCH<sub>3</sub> ; ou



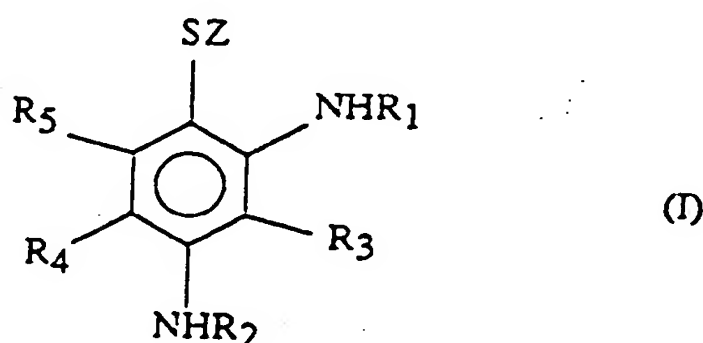
5

et lorsque R<sub>6</sub> ou R<sub>7</sub> désignent un radical acyle, celui-ci représente un groupement formyle, acétyle ou propionyle.

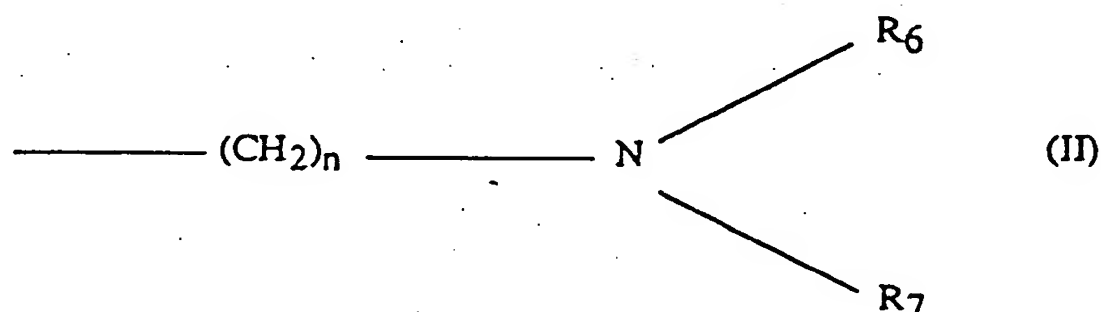
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que les composés de formule (I) sont choisis parmi les composés suivants :
- le 2-méthyl-4-méthylthio-1,3-diaminobenzène
  - le 2-éthyl-4-méthylthio-1,3-diaminobenzène
  - le 4-chloro-6-propylthio-1,3-diamino benzène
  - le 4,6-bis-méthylthio-1,3-diaminobenzène
  - le 4,6-bis-éthylthio-1,3-diaminobenzène
  - le 4,6-bis-trifluorométhylthio-1,3-[N,N'-bis-(2',2',2'-trifluoroéthyl)] diamino benzène
  - le 4-méthyl-6-méthylthio -1,3-diaminobenzène
  - le 4-éthylthio -6-méthyl-1,3-diamino benzène
  - le 4-carboxyéthylthio 6-carboxyméthylthio-1,3-diaminobenzène
  - le 4,6-bis-carboxyéthylthio 1,3-diaminobenzène
  - le 2-méthyl 4,6-bis-méthylthio 1,3-diaminobenzène
  - le 4,6-bis-éthylthio-2-méthyl 1,3-diaminobenzène
  - le 4,6-bis-propylthio-2-méthyl 1,3-diaminobenzène
  - le 4-méthoxy 6-β-acétylaminoéthylthio-1,3-diaminobenzène
  - le 4-méthoxy 6-méthylthio 1,3-diaminobenzène
  - le 5-chloro 2-méthyl 4-β-acétylaminoéthylthio 1,3-diaminobenzène
  - le 4,6-bis-hydroxyéthyl thio 1,3-diaminobenzène
- et leurs sels d'acides.
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les sels d'acides correspondants sont choisis parmi les chlorhydrates, les sulfates ou les bromhydrates.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 2 à 5, caractérisée par le fait que les précurseurs de colorants d'oxydation sont choisis parmi les paraphénylènediamines, les paraaminophénols, les précurseurs hétérocycliques para dérivés de la pyridine, de la pyrimidine, ou du pyrazole, les orthoaminophénols et les bis-phénylalkylènediamines.
7. Composition tinctoriale pour fibres kératiniques, et en particulier les cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation de type ortho et/ou para, et au moins, à titre de coupleur, une métaphénylènediamine soufrée telle que définie dans les revendications 1, 3 ou 4.
8. Composition tinctoriale selon la revendication 7, caractérisée en ce qu'elle contient d'autres coupleurs choisis parmi les métadiphénols, des métaarninophénols, des métaphénylènediamines différentes de celles de formule (I), des métaacylamino-phénols, des métauréidophénols, des métacarbalcoxyaminophénols, l'α-naphtol, les dérivés indoliques, les coupleurs possédant un groupe méthylène actif.
9. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 7 à 8, caractérisée en ce qu'elle contient 0,05 à 3,5 % en poids du poids total de la composition d'au moins un composé de formule (I).
10. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce qu'elle contient de 0,3 à 7 % en poids par rapport au poids total de la composition, de précurseurs de colorants d'oxydation de type ortho et/ou para et de coupleurs.
11. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un adjuvant choisi parmi des agents- tensio-actifs cationiques, anioniques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, en des concentrations comprises entre 0,5 % et 55 % en poids par rapport au poids total de la composition, les solvants organiques en des concentrations comprises entre 1 et 40 % en poids par rapport au poids total de la composition, les colorants directs, les agents épais-

sisants en des concentrations comprises entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition et les agents antioxydants en des proportions comprises entre 0,05 et 1,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- 5 12. Composition tinctoriale selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de liquide, de crème, de gel ou sous toute autre forme appropriée, ou peut être conditionnée en flacon aérosol en présence d'un agent propulseur et former des mousses.
- 10 13. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, caractérisé en ce que l'on applique sur les fibres kératiniques au moins un précurseur de colorant d'oxydation de type ortho et/ou para, et une métaphénylènediamine soufrée de formule générale :



25 dans laquelle : Z représente un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un radical aralkyle dans lequel le radical alkyle est en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ou polyhydroxyalkyle C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, un radical aryle, un radical fluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical aminoalkyle de formule :



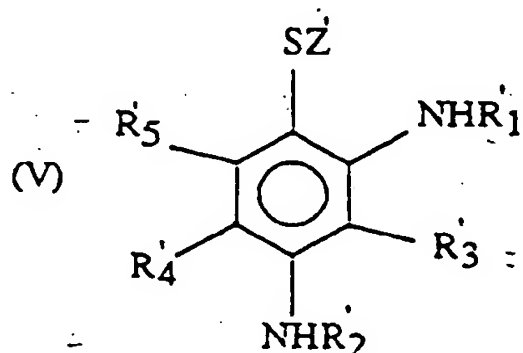
40 dans laquelle n est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus, R<sub>6</sub> et R<sub>7</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;  
 R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un radical monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, monocarbamylalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialkylcarbamyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, acylaminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carbalcoxy (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>) alkyle (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), carbamyle ou monoalkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> carbamyle, fluoroalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 R<sub>3</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,  
 45 R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un halogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical SZ où Z a les significations indiquées ci-dessus, sous réserve qu'au moins un des radicaux R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> soit différent d'un atome d'hydrogène et les sels d'acides correspondants, en présence d'un agent oxydant.

- 50 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'on mélange, au moment de l'emploi, une composition tinctoriale pour fibres kératiniques, et en particulier les cheveux humains, contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un précurseur de colorant d'oxydation de type ortho et/ou para, et au moins, à titre de coupleur, une métaphénylènediamine soufrée telle que définie dans la revendication 13, avec une solution oxydante en une quantité suffisante pour développer la coloration, la composition résultante ayant un pH variant entre 2 et 13, et on applique le mélange ainsi obtenu sur les
- 55 fibres kératiniques, et en particulier les cheveux humains.

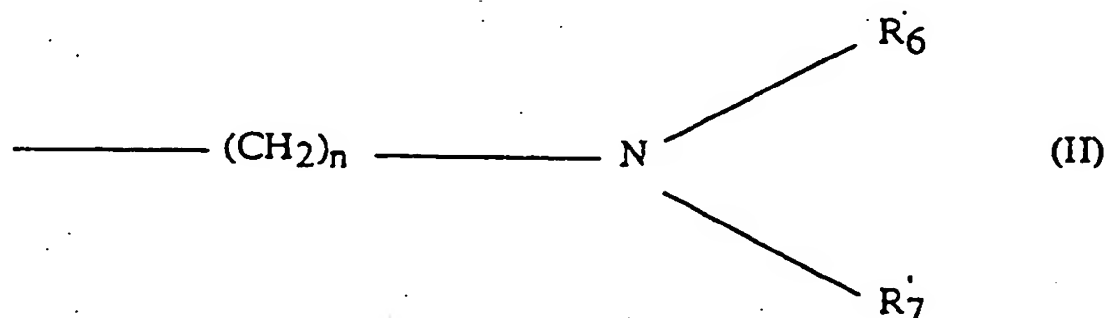
15. Procédé de teinture d'oxydation selon l'une quelconque des revendications 13 à 14, caractérisé par le fait

qu'on laisse poser pendant 10 à 40 minutes, de préférence 15 à 30 minutes, on rince les cheveux, on les lave au shampoing, on les rince à nouveau et on les sèche.

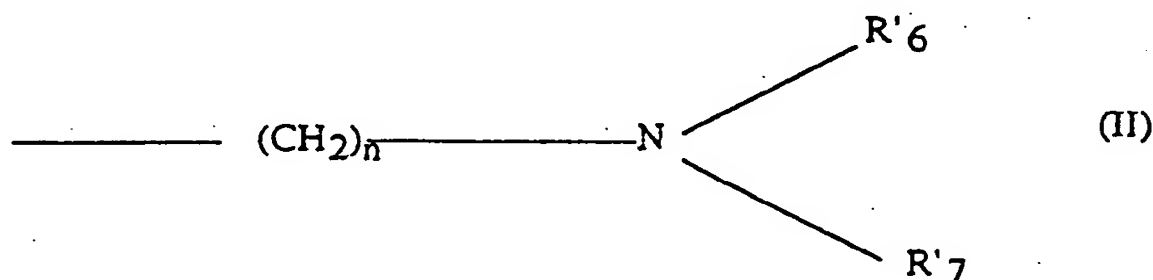
16. Nouvelles Métaphénylènediamines soufrées de formule générale :



dans laquelle :  $Z'$  représente un radical alkyle en  $C_1-C_{18}$ , un radical aralkyle dans lequel le radical alkyle est en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$  ou polyhydroxyalkyle  $C_2-C_6$ , un radical aryle, un radical fluoroalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical aminoalkyle de formule :



dans laquelle  $n$  est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus;  $R'_6$  et  $R'_7$ , identiques aux différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , acyle en  $C_1-C_6$ ;  $R'_1$  et  $R'_2$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_6$ , un radical monohydroxyalkyle en  $C_1-C_6$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , monocarbamylalkyle en  $C_1-C_6$ , dialkyl-carbamyle en  $C_1-C_6$ , aminoalkyle en  $C_1-C_6$ , acylaminoalkyle ( $C_1-C_4$ ), carbalcoxy ( $C_2-C_6$ ) alkyle ( $C_1-C_4$ ), carbamyle ou monoalkyl en  $C_1-C_6$  carbamyle, fluoroalkyle en  $C_1-C_4$ ;  $R'_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ;  $R'_4$  et  $R'_5$ , identiques ou différents, représentant un atome d'hydrogène, un halogène un radical alcoxy en  $C_1-C_4$ , hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , un radical  $-SR$  avec  $R$  représentant un radical hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_6$ , aralkyle dans lequel le radical alkyle est en  $C_1-C_6$ , un radical aryle, un radical aminoalkyle de formule :



dans laquelle  $n$  est un nombre entier compris entre 1 et 6 inclus;  $R'_6$  et  $R'_7$  identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou acyle en  $C_1-C_6$ .

sous réserve que  $R'_4$  et  $R'_5$  ne désignent pas simultanément un atome d'hydrogène; et lorsque un des  $R'_4$  ou  $R'_5$  désigne un atome de chlore,  $R'_3$  représente un radical alkyle.

17. Métaphénylènediamines soufrées selon la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle est choisie parmi:

**EP 0 591 059 A1**

le 4-méthoxy 6- $\beta$ -acétylaminoéthylthio 1,3-diaminobenzène  
le 4-méthoxy 6-méthylthio 1,3-diaminobenzène  
le 5-chloro 2-méthyl 4- $\beta$ -acétylaminoéthylthio 1,3-diaminobenzène  
le 4,6-bis-hydroxyéthyl thio 1,3-diaminobenzène

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande  
EP 93 40 2396

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cls)
X	EP-A-0 253 593 (ETHYL CORP.) * le document en entier *	16	A61K7/13 C07C323/26 C07C323/36
X	US-A-4 982 002 (B.G.MCKINNIE ET AL.) * le document en entier *	16	
X	INT. SAMPE SYMP.EXHIB. (ISSEEG) vol. 33, Mars 1988, ANAHEIM, CALIF. USA pages 746 - 753 R.B.GOSNELL ET AL. 'An ortho-thioalkylated aromatic diamine as an improved liquid hardener for carbon fiber reinforced epoxy matrices' * page 747 *	16	
X	PHOSPHORUS AND SULFUR AND THE RELATED ELEMENTS, GORDON & BREACH SCIENCE PUBLISHERS *Th.S.CROFT : Fluoroalkylthio substituted aromatic derivatives* * page 133 - page 139 * *page 136, exemple 37*	16	
A	US-A-4 973 760 (R.L.DAVIS) * le document en entier *	16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cls)  A61K C07C
A	FR-A-1 061 331 (CILAG) * le document en entier *	16,17	
A	DE-A-33 43 642 (HENKEL KGAA) * le document en entier *	1-15	
P,A	WO-A-92 22525 (L'OREAL) * le document en entier *	1-17	
P,A	FR-A-2 687 308 (L'OREAL) 20 Août 1993 * le document en entier *	1-17	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 Mars 1994	Examinateur Gac, G
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons dt : membre de la même famille, document correspondant</p>			